

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-165250

(43)Date of publication of application : 02.07.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 04-059203

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1992

(72)Inventor : AKIYAMA REIKO
SUZUKI CHIAKI
EGUCHI ATSUSHIKO
AOKI TAKAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 03291968 Priority date : 14.10.1991 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPING TONER FOR DRY PROCESSING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the electrostatic charge developing toner for dry processing which has a good flow property and cleanability and excellent environmental stability and durability and does not generate toner filming on the surface of a photosensitive body, the surface of the carrier used in a two-component development system or the surface of a charge imparting member used in a one-component development system.

CONSTITUTION: This electrostatic charge developing toner for dry processing is formed by adding an inorg. compd. subjected to a surface treatment with at least one treating agents selected from low-mol. wt. polyethylene, fatty acid metal salt and 20 to 60C alcohol which is solid at ordinary temp. as an external additive to a toner consisting of at least a binder resin and coloring agents. The preferable inorg. compd. is exemplified by nearly spherical silica particulates. The above-mentioned toner is produced by dispersing or dissolving a treating agent into a solvent, treating the inorg. compd. with the resulted dispersion liquid or soln. and adding and mixing the inorg. compd. subjected to the surface treatment to and with the toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The dry type toner for electrostatic-charge development characterized by carry out external addition of the inorganic compound by which surface treatment be carried out by at least one processing agent chosen from the group which consist of alcohol of the solid carbon numbers 20-60 in low molecular weight polyethylene , a fatty-acid metal salt , and ordinary temperature in the dry type toner for electrostatic-charge development which use binding resin and a coloring agent as an indispensable component .

[Claim 2] The manufacture approach of the dry type toner for electrostatic charge development characterize by carry out addition mixing of the inorganic compound by which be made to distribute or dissolve in a solvent at least one processing agent choose from the alcohol of the solid carbon numbers 20-60 , and carried out surface treatment of the inorganic compound using obtained the dispersion liquid or the solution , and then surface treatment be carried out in low molecular weight polyethylene , a fatty acid metal salt , and ordinary temperature at a toner .

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the dry type toner for electrostatic-charge development used for the development of an electrostatic latent image, and its manufacture approach in a xerography and an electrostatic recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A dry-developing agent can be divided roughly into the 1 component developer using the toner itself which distributed the coloring agent in binding resin, and the two component developer which mixed the carrier to the toner. In any case, after facing copying, developing the electrostatic latent image formed in the photo conductor etc. with these developers and imprinting the toner on a photo conductor, the toner which remains on a photo conductor is cleaned. Therefore, it is necessary for the dry-developing agent to fulfill various conditions in a copy process especially a development process, or a cleaning process. That is, while a toner is not as floc in the case of development, development is presented by particle each and for that a toner has sufficient fluidity, it is necessary that a fluidity or an electrical property is with time or not to change with environments (temperature, humidity). Moreover, it is necessary to make it not produce the phenomenon which a toner fixes on a carrier front face, and the so-called toner filming in a two component developer.

[0003] Furthermore, when it uses on the occasion of cleaning with cleaning members, such as that a residual toner tends to secede from a photo conductor front face and a blade, and a web, cleaning nature, such as not damaging a photo conductor, is needed. In a dry-developing agent, the 1 component developer or two component developer which *(ed) organic fines, such as non-subtlety powder, such as a silica, a fatty acid, its metal salt, and those derivatives, fluorine system resin fines, etc. outside to the toner is variously proposed in order to fill these many demands, and the improvement of a fluidity, endurance, or cleaning nature is achieved.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the additive by which the conventional proposal is made, although inorganic compounds, such as a silica, a titania, and an alumina, raise a fluidity remarkably, they have problems -- a crater and a blemish tend to attach a photo conductor surface layer with hard inorganic compound fines, and it is easy to produce toner fixing in the part which got damaged. Moreover, although utilization of recycled paper is increasing for the object of saving-resources-izing in recent years, generally, there is a problem of generating many paper powder, paper powder etc. enters between a photo conductor and a blade, and recycled paper induces poor cleaning, such as a black line.

[0005] That these problems should be solved, in JP,60-198556,A, external addition of the fatty-acid metal salt is carried out as an additive, and external addition of the wax is carried out in JP,61-231562,A and a 61-231563 official report. In what was indicated by the above-mentioned official report, the particle size of an additive is all as large as 3-20 micrometers, and in order to make the effectiveness discover efficiently, addition of a considerable amount is needed. If it furthermore adds, although it is effective in first stage, the problem of the film formation as lubricant not being uniform and making an image generate a white omission, image dotage, etc. according to filming original with an additive (lubricant) arises. Moreover, in JP,2-89064,A, hydrophobic hard impalpable powder was *(ed) outside to the toner, the photo conductor was shaved according to the polish effectiveness of hard impalpable powder, and, on the other hand, toner filming is prevented. However, although this technique is effective for filming control, a photo conductor front face is worn out and there is a fault of reducing a photo conductor life remarkably. Simultaneously, a cleaning blade is worn out with hard impalpable powder, and there is a fault of reducing a blade life remarkably.

[0006] Therefore, this invention is made in view of the above-mentioned actual condition of the conventional technique.

That is, the object of this invention has a fluidity and good cleaning nature, and they are excellent in environmental stability and endurance, and it is to offer the outstanding dry type toner for electrostatic-charge development which does not produce a toner filming phenomenon to a photo conductor front face, the carrier front face used by the 2 component development method, or the electrification grant member front face used by the 1 component development method. Other objects of this invention are to offer the dry type toner for electrostatic-charge development to which the life of a photo conductor or a cleaning blade is not reduced.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to complete a header and this invention for the ability of the above-mentioned object to be attained by carrying out the selection activity of the globular form impalpable powder of a specific inorganic compound as an inorganic compound preferably by using the inorganic compound covered with the specific processing agent used as the external additive, as a result of examining many things.

[0008] That is, this invention has the inorganic compound by which surface treatment was carried out by at least one processing agent chosen from the group which consists of alcohol of the solid carbon numbers 20-60 in low molecular weight polyethylene, a fatty-acid metal salt, and ordinary temperature in the dry type toner for electrostatic-charge development which uses binding resin and a coloring agent as an indispensable component in the dry type toner for electrostatic-charge development by which external addition is carried out. This invention is in the manufacture approach of the dry type toner for electrostatic-charge development which carries out addition mixing of the inorganic compound by which was made to distribute or dissolve in a solvent at least one processing agent chosen from the alcohol of the solid carbon numbers 20-60, and carried out surface treatment of the inorganic compound using the obtained dispersion liquid or the solution, and then surface treatment was carried out again in low molecular weight polyethylene, a fatty-acid metal salt, and ordinary temperature at a toner.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail. In this invention, to a toner as an inorganic compound by which external addition is carried out SiO_2 , TiO_2 , aluminum 2O_3 , and CuO , ZnO and SnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , MgO , BaO and CaO , K_2O , Na_2O , ZrO_2 , CaO-SiO_2 , $\text{K}_2\text{O}(\text{TiO}_2)_n$, aluminum 2O_3 and 2SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , BaSO_4 , and MgSO_4 etc. -- it can illustrate. Moreover, the first [an average of] particle size (henceforth mean particle diameter) of an inorganic compound has a desirable thing 3.0 micrometers or less, and, as for the front face, hydrophobing processing may be performed. An almost globular form silica particle (only henceforth a globular form silica particle) is among these especially desirable. Also in this globular form silica particle, a thing 300g [1.] or more has desirable bulk density. Moreover, a consistency is 3 2.1mg/mm. The above is desirable. This silica particle can be obtained by the deflagrating method. As for the silica particle by the deflagrating method, a reaction rate is generated by the rapid combustion reaction about hundreds of m or less per second in silicon and oxygen. things and a bubble with particle size distribution this silica particle is presenting the shape of a true ball with a smooth front face, and sharp generally, -- cleaning nature is made more to fitness. As for the mean particle diameter of a globular form silica particle, a 0.05-3.0-micrometer thing is usually used. If particle size is larger than 3.0 micrometers, since it will become a blade and a spacer between photo conductors, the toner which should be cleaned may pass through between a blade and a photo conductor, and poor cleaning may occur.

[0010] Surface treatment of the above-mentioned inorganic compound in this invention is carried out in low molecular weight polyethylene, a fatty-acid metal salt, or ordinary temperature, using either of the alcohol of the solid carbon numbers 20-60 as a processing agent. Although either a low consistency semi-gross density or the high density of the low molecular weight polyethylene used as a processing agent is usable, a with 0.9 or more specific gravity and a molecular weight of 9000 or less thing is desirable. Moreover, although a fatty-acid metal salt can illustrate aluminum stearate, calcium laurate, a calcium millimeter state, calcium stearate, zinc laurate, a zinc millimeter state, zinc stearate, magnesium stearate, etc., it is not limited to these. Furthermore, you may be the mixture of the solid alcohol with which one kind of alcoholic independent one is sufficient as the alcohol (henceforth solid alcohol) of the solid carbon numbers 20-60 with alcohol, or carbon numbers differ in ordinary temperature. the average molecular weight of the above-mentioned solid alcohol -- about 290-860 -- it is 320-750 preferably and straight chain-like alcohol is desirable. Here, only by what has a carbon number smaller than 20, crystallinity falls, although a thin film is formed in a fixation image front face and friction is decreased at the time of fixation so that it may mention later since the film formation reinforcement of lubricant is weak, it is weak in reinforcement and the effectiveness of raising *****-proof reinforcement becomes weak. although a carbon number is larger than 60 on the other hand -- seeing -- coming out -- the filming effectiveness -- weak -- the film -- forming -- being hard -- effective lubricity is no longer obtained. That is, by fulfilling these conditions, crystallinity is high and can acquire the lubrication effectiveness efficiently.

[0011] In this invention, the throughput of the above-mentioned low molecular weight polyethylene, a fatty-acid metal salt, or solid alcohol has 2% - 50% of desirable range to an inorganic compound. As the surface-preparation approach

by the above-mentioned processing agent of an inorganic compound, at least one chosen from low molecular weight polyethylene, a fatty-acid metal salt, and solid alcohol is distributed or dissolved in a solvent, and although the approach of processing with coating, spray dry, the fluid bed, etc. to an inorganic compound by the kneader is employable, it is not limited to these. In short, the above-mentioned processing agent should just process in the condition of having distributed or dissolved in the solvent. As long as it is required, screen analysis may be further ground, classified and carried out after surface treatment. Thus, the mean particle diameter of the inorganic compound by which surface treatment was carried out has a desirable thing 5 micrometers or less, and its thing 3 micrometers or less is still more desirable. When the thing of a larger particle size than 5 micrometers exists, as for the rate, it is desirable that it is 10% of below the whole (pop). Although external addition of the inorganic compound by which surface treatment was carried out is carried out at a toner, as for the addition, it is desirable that it is 0.1% - about 10% to the total weight of a toner.

[0012] The dry type toner for electrostatic-charge development of this invention is constituted considering binding resin and a coloring agent as a principal component. As binding resin used, styrene; ethylene, such as styrene and chloro styrene, Monoolefins, such as a propylene, a butylene, and an isobutylene; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, and benzoic-acid vinyl; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic-acid octyl, acrylic-acid dodecyl, Acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, alpha-methylene aliphatic series monocarboxylic acid ester, such as methacrylic-acid dodecyl; Vinyl methyl ether, Vinyl ether, such as vinyl ethyl ether and vinyl butyl ether; a homopolymer or copolymers, such as a vinyl methyl ketone, a vinyl hexyl ketone, and a vinyl isopropenyl ketone, can be illustrated. [, such as vinyl ketones,] Especially, as typical binding resin, the styrene acrylonitrile copolymer, styrene-butadiene copolymer, and styrene maleic anhydride copolymer other than polystyrene, polyethylene, polypropylene, a styrene-acrylic-acid alkyl copolymer, and a styrene-alkyl methacrylate copolymer can be raised. Furthermore, polyester, polyurethane, an epoxy resin, silicone resin, a polyamide, denaturation rosin, paraffin, and waxes can also be raised.

[0013] As a coloring agent, carbon black, the aniline blue, cull coil blue, chrome yellow, ultra marine blue, E. I. du Pont de Nemours oil red, quinoline yellow, methylene-blue chloride, a copper phthalocyanine blue, the Malachite Green OKISA rate, lamp black, and a rose bengal can be illustrated as a typical thing. Moreover, what is necessary is just to transpose some or all of a coloring agent to magnetic powder, in using magnetic powder as a coloring agent. As such magnetic powder, well-known things, such as magnetite, a ferrite, iron powder, and nickel, can be used. Binding resin and a coloring agent are not limited to what the above illustrated. Moreover, the toner in this invention can blend additives, such as flow improvers including an amorphous nature silica particle, an electrification control agent, a cleaning assistant, and a wax, if needed.

[0014] It sets to this invention, and said inorganic compound is added and mixed by the toner particle. For example, a V type blender, a Henschel mixer, etc. can perform mixing. The adhesion condition to the toner particle front face of the silica particle by which surface treatment was carried out may be only physical adhesion, and may fix loosely on the front face. Moreover, the part may be covered even if it has covered all the front faces of a toner particle. Although a part of inorganic compound by which surface treatment was carried out serves as floc and may be covered, being covered with the monolayer particle condition is desirable further again. For the toner obtained as mentioned above, the mean particle diameter may usually be the magnetic toner and capsule toner which 30 micrometers or less of 3-20-micrometer things were used preferably, and connoted the magnetic material.

[0015] The electrophotography toner of this invention with which external addition of the inorganic compound by which surface treatment was carried out is carried out can be used as a 1 component developer or a two component developer. As a carrier in the case of using it as a two component developer, what performed resin coating is used for iron powder, a glass bead, ferrite powder, nickel powder, or those front faces.

[0016] The toner of this invention is used for developing the electrostatic latent image formed in a photo conductor or an electrostatic recording object. That is, with a needlelike electrode etc., an electrostatic latent image is made to form, the toner of this invention is made to adhere at an electrostatic latent image by the development approaches, such as the magnetic brush method, cascade process, and the touching [down] method, and a toner image is formed in the electrostatic recording object which forms an electrostatic latent image in the photo conductor which consists of organic photoconduction ingredients, such as inorganic photoconduction ingredients, such as a selenium, a zinc oxide, a cadmium sulfide, and amorphism silicon, a phthalocyanine pigment, and a bis-azo pigment, in electrophotography, or has a dielectric like polyethylene terephthalate in it After imprinting this toner image to imprint material, such as paper, it is established and serves as a duplication, and the toner which remains on front faces, such as a photo conductor, is cleaned. Although the cleaning method by blade sticking by pressure, the other web fur brush cleaning methods, the rolling method, etc. can be used as a cleaning method, in the residual toner cleaning approach especially by blade

sticking by pressure, the dry type toner of this invention demonstrates the outstanding effectiveness.

[0017]

[Function] If according to the manufacture approach of this invention the thing which was done for surface treatment by said processing agent and which obtain the inorganic compound of the diameter of a granule extremely becomes possible and the inorganic compound is ******(ed) outside to a toner particle, homogeneity can be made to adhere to a toner particle front face. Moreover, the lubricant effectiveness is demonstrated, the lubricative film is formed in a photo conductor front face, and the polyethylene, the fatty-acid metal salt, or solid alcohol which adhered to the inorganic compound by the manufacture approach of this invention reduces the frictional force of a blade and a photo conductor, and raises the cleaning engine performance. As supplementary effectiveness of this invention, the inorganic compound by which surface treatment was carried out acts as a flow improver, and the frictional force reduction effectiveness is shown. Therefore, even when the magnetite used for hard inorganic oxide fines or a magnetic toner is used, wear of an organic photo conductor can be suppressed according to the frictional force reduction effectiveness. Furthermore, when low molecular weight polyethylene or solid alcohol is used as a processing agent, at the time of fixation, a thin film is formed in a fixation image front face, friction is decreased, and *********-proof reinforcement is raised. That is, there is an advantage of not damaging a fixation image with a roller, in the case of a double-sided copy or manuscript delivery.

[0018] In this invention, since it has the property which cannot deform easily firmly when the inorganic compound by which surface treatment is carried out is a globular form silica particle, the silica particle itself does not carry out filming on a photo conductor in the case of the cleaning process under a high speed and a high load. Moreover, since a globular form silica particle is a globular form, it shows the role of the koro, it reduces the frictional force of a cleaning blade and a photo conductor, and raises the cleaning engine performance. As for the silica particle manufactured especially by the deflagrating method, a configuration demonstrates mostly the cleaning engine performance which was excellent, without damaging a photo conductor front face with a true ball since the front face is smooth. And if the thing of the range whose mean particle diameter is 0.05-3.0 micrometers is used as a globular form silica particle, when the outstanding cleaning engine performance can fully be utilized, since it is a diameter of a granule very much, the fine-particles fluidity of a toner is not reduced. Furthermore, although the reason is not known well, in order that the globular form silica particle in which surface treatment was carried out by this invention may hardly affect the electrification property of the toner even if external addition is carried out, before being added by the toner, there are also few degrees of developer degradation at the time of being able to use it for any developer of forward and negative polarity, and polluting a carrier.

[0019]

[Example] Although an example and the example of a comparison are hung up and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to these examples. In addition, the "section" in the following example means the "weight section." Moreover, the method of preparation of the external additive shown below shows the method of preparation of the processing agent of the inorganic compound and the conventional technique which surface treatment of this invention was carried out.

[0020] The preparation low molecular weight polyethylene (200P:Mitsui petrochemical company make; specific gravity 0.97, molecular weight 5000) of an external additive A was distributed in the xylene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath. Subsequently, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.016 micrometers was added and agitated in the xylene solution so that the throughput to the inorganic compound of low molecular weight polyethylene might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the low-molecular-weight-polyethylene processing silica of about 0.1 micrometers of mean diameters was obtained.

[0021] The preparation low molecular weight polyethylene (auction dust 3620:Hoechst A.G. make; specific gravity 0.97, molecular weight 9000) of an external additive B was distributed in the xylene solvent. Subsequently, it agitated dipping a hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.016 micrometers in xylene dispersion liquid in a kneader, and it warmed, adding and stirring low-molecular-weight-polyethylene dispersion liquid so that the throughput to the inorganic compound of low molecular weight polyethylene may become 20% of the weight. Then, it deaerated, and after drying, the jet mill performed cracking and the low-molecular-weight-polyethylene processing silica of about 0.05 micrometers of mean diameters was obtained.

[0022] By the same technique as preparation of the preparation external additive A of an external additive C, it processed using an alumina with a mean particle diameter of 0.01 micrometers as an inorganic compound, and the low-molecular-weight-polyethylene processing alumina with a mean particle diameter of about 0.08 micrometers was obtained.

[0023] It was made to distribute in a xylene solvent and the preparation low molecular weight polyethylene (PE-190:Hoechst A.G. make; specific gravity 0.96, molecular weight 40000) of an external additive D was warmed with about 90-degree C water bath. Subsequently, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.016 micrometers was added and agitated to xylene dispersion liquid so that the throughput to the inorganic compound of low molecular weight polyethylene might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the low-molecular-weight-polyethylene processing silica of about 0.8 micrometers of mean diameters was obtained.

[0024] By the same technique as preparation of the preparation external additive A of an external additive E, it processed using the titania of 0.05 micrometers of mean diameters as an inorganic compound, and the low-molecular-weight-polyethylene processing titania of about 0.2 micrometers of mean diameters was obtained.

[0025] The preparation low molecular weight polyethylene (100P:Mitsui petrochemical company make; specific gravity 0.95, molecular weight 1800) of an external additive F was distributed in the xylene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath. Subsequently, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.012 micrometers was added and agitated in the xylene solution so that the throughput to the inorganic compound of low molecular weight polyethylene might become 30% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using 106-micrometer mesh, the low-molecular-weight-polyethylene processing silica of about 0.08 micrometers of mean diameters was obtained.

[0026] Frozen grinding ground the preparation low molecular weight polyethylene (200P:Mitsui petrochemical company make; specific gravity 0.97, molecular weight 5000) of an external additive G, it was classified, coarse grain was cut, and the polyethylene particle of about 9 micrometers of mean diameters was obtained.

[0027] The preparation zinc stearate of an external additive H was distributed in the xylene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath. Subsequently, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.012 micrometers was added and agitated in the xylene solution so that the throughput to the inorganic compound of zinc stearate might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the zinc stearate processing silica of about 0.03 micrometers of mean diameters was obtained.

[0028] The preparation calcium laurate of an external additive I was distributed in the tetrahydrofuran solvent, and it was made to dissolve with about 65-degree C water bath. Subsequently, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.012 micrometers was added and agitated in the tetrahydrofuran solution so that the throughput to the inorganic compound of calcium laurate might become 30% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the calcium laurate processing silica with a mean particle diameter of about 0.05 micrometers was obtained.

[0029] The preparation magnesium stearate of an external additive J was distributed in the ethylbenzene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath. Subsequently, the alumina of 0.010 micrometers of mean diameters was added and agitated in the ethylbenzene solution so that the throughput to the inorganic compound of magnesium stearate might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the magnesium stearate processing alumina with a mean particle diameter of about 0.03 micrometers was obtained.

[0030] The preparation zinc stearate / isopropanol sol of an external additive K (0.03 micrometers of distributed ****) were prepared, and it agitated, dipping a hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.012 micrometers in an isopropanol solvent in a kneader. Subsequently, it warmed, adding and agitating zinc stearate / isopropanol sol so that the throughput to the inorganic compound of zinc stearate may become 20% of the weight. Then, it deaerated, and after drying, the jet mill performed cracking and the zinc stearate processing silica of about 0.05 micrometers of mean diameters was obtained.

[0031] The preparation zinc stearate of an external additive L was ground, and the zinc stearate particle of about 5.0 micrometers of mean diameters was obtained.

[0032] The preparation solid alcohol (molecular weight 360, Mw/Mn=1.05, carbon number 25 [about]) of an external additive M was distributed in the toluene solvent, and it was made to dissolve with about 70-degree C water bath. Subsequently, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.016 micrometers was added and agitated in the

toluene solution so that the throughput to the inorganic compound of solid alcohol might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the alcoholic processing silica with a mean particle diameter of about 0.08 micrometers was obtained.

[0033] The preparation solid alcohol (molecular weight 450, Mw/Mn=1.10, carbon number 30 [about]) of an external additive N was distributed in the toluene solvent, and it agitated, dipping a hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.016 micrometers in toluene dispersion liquid in a kneader. Subsequently, it warmed, adding and agitating toluene dispersion liquid to solid alcoholic dispersion liquid so that the throughput to the inorganic compound of solid alcohol may become 20% of the weight. Then, it deaerated, and after drying, the jet mill performed cracking and the alcoholic processing silica with a mean particle diameter of about 0.05 micrometers was obtained.

[0034] By the same technique as preparation of the preparation external additive M of an external additive O, using molecular weight 450, Mw/Mn=1.10, and the solid alcohol of a carbon number 30 [about], it processed using an alumina with a mean particle diameter of 0.01 micrometers as an inorganic compound, and the alcoholic processing alumina with a mean particle diameter of about 0.05 micrometers was obtained.

[0035] By the same technique as preparation of the preparation external additive M of an external additive P, using solid alcohol (molecular weight 720, Mw/Mn=1.48, carbon number 50 [about]), the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.016 micrometers was processed as an inorganic compound, and the alcoholic processing silica with a mean particle diameter of about 0.10 micrometers was obtained.

[0036] By the same technique as preparation of the preparation external additive O of an external additive Q, it processed using the titania of 0.05 micrometers of mean diameters as an inorganic compound, and the alcoholic processing titania of about 0.2 micrometers of mean diameters was obtained.

[0037] The preparation solid alcohol (molecular weight 450, Mw/Mn=1.10, carbon number 30 [about]) of an external additive R was distributed in the toluene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath. Subsequently, using the spray-drying method, the hydrophobic silica with a mean particle diameter of 0.012 micrometers was processed, and the alcoholic processing silica with a mean particle diameter of about 0.03 micrometers was obtained.

[0038] The jet mill ground the preparation solid alcohol (molecular weight 450, Mw/Mn=1.10, carbon number 30 [about]) of an external additive S, and the solid alcoholic particle with a mean particle diameter of 8 micrometers was obtained by the coarse-grain cut by the classification.

[0039] The rate (%) of a with a particle size [of an external additive / the mean particle diameter and particle size of 5 micrometers or more] thing obtained with the class of processing agent, the class of the amount used and inorganic compound, the particle size, and the above-mentioned method of preparation which were used in order to prepare an external additive is shown in a table 1.

[A table 1]

	処 理 剤 (量)	無機化合物	平均粒径*1 D50 (vol)	≥ 5 μm*2 (POP) 量(%)
外添剤A	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.10 μm	0.8
外添剤B	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.05 μm	0.2
外添剤C	低分子量ポリエチレン (20wt%)	アルミナ (0.010 μm)	0.08 μm	0.6
外添剤D	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.80 μm	3.2
外添剤E	低分子量ポリエチレン (20wt%)	チタニア (0.050 μm)	0.20 μm	1.0
外添剤F	低分子量ポリエチレン (30wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.08 μm	0.5
外添剤G	低分子量ポリエチレン	—	9.00 μm	50.0
外添剤H	ジンクステアレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.03 μm	0.2
外添剤I	カルシウムラウレート (30wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.05 μm	1.0
外添剤J	マグネシウムステア レート(20wt%)	アルミナ (0.010 μm)	0.03 μm	0.6
外添剤K	ジンクステアレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.05 μm	0.1
外添剤L	ジンクステアレート	—	5.00 μm	4.0
外添剤M	固形アルコール (20wt%) 分子量300	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.08 μm	0.6
外添剤N	固形アルコール (20wt%) 分子量450	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.05 μm	0.3
外添剤O	固形アルコール (20wt%) 分子量450	アルミナ (0.010 μm)	0.05 μm	0.4
外添剤P	固形アルコール (20wt%) 分子量730	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.10 μm	1.0
外添剤Q	固形アルコール (20wt%) 分子量450	チタニア (0.050 μm)	0.20 μm	0.8
外添剤R	固形アルコール (20wt%) 分子量450	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.03 μm	0.1
外添剤S	固形アルコール 分子量450	—	8.00 μm	70.0

*1、*2：日立製作所製H-9000のTEMを用い300000倍に拡大し、
計算により求めた。

[0040] Example 1 Styrene-butyl acrylate copolymer (80/20) The 100 sections Carbon black (legal 330: Cabot Corp. make) The ten sections Low molecular weight polypropylene (made in [shrine] formation [P: Bis-call 660 Mitsuhiro]) The five sections Electrification control agent (BONTORON P-51: the ORIENT chemistry company make) It is a Banbury mixer about the 2 section above-mentioned component. Melting kneading was carried out and it pulverized with the jet mill after cooling, and further, the pulverizing object was classified with the classifier and the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained. This toner 100 section, the titania particle 1 section of 0.04 micrometers of mean diameters, and said external additive A The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared.

Styrene-butyl methacrylate copolymer (80/20) The 100 sections Magnetite (EPT-1000: Toda Kogyo Corp. make) The 200 sections Polyvinylidene fluoride (product made from KYNAR:Penn Walt) Melting kneading of the 5 section above-mentioned component was carried out with the pressurized kneader, further, the grinding classification was performed using the turbo mill and the classifier, and the carrier with a mean particle diameter of 50 micrometers was obtained. The above-mentioned toner and the carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0041] By the same technique as example 2 example 1, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers, and said external additive B0.5 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0042] By the same technique as example 3 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is

obtained, and they are this toner 100 section and said external additive C. The 1.0 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0043] By the same technique as example 4 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive D. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0044] Example 5 Styrene-butyl acrylate copolymer (80/20) The 100 sections Carbon black (black PARUZU 1300: Cabot Corp. make) The ten sections Low molecular weight polypropylene (made in [shrine] formation [P: Bis-call 660 Mitsuhiro]) The five sections Electrification control agent (SUPIRON black TRH: the Hodogaya chemistry company make) It is a Banbury mixer about the 2 section above-mentioned component. Melting kneading was carried out and it pulverized with the jet mill after cooling, and further, the pulverizing object was classified with the classifier and the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained. This toner 100 section and said external additive E The 1.0 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, to 85-micrometer ferrite core, the carrier carried out the coat of the polymethylmethacrylate and obtained it. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0045] By the same technique as example 6 example 5, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive F. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 5. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0046] By the same technique as example 7 example 5, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers, and said external additive A0.3 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 5. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0047] By the same technique as example of comparison 1 example 1, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section and the hydrophobic silica 0.5 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0048] By the same technique as example of comparison 2 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive G. The 0.2 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0049] By the same technique as example of comparison 3 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive G. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0050] By the same technique as example of comparison 4 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive G. The 0.8 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0051] By the same technique as example of comparison 5 example 5, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section and the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 5. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0052] By the same technique as example 8 example 1, the toner of 10 micrometers of mean diameters is obtained, and they are this toner 100 section, the 0.04 micrometer titania particle 1 of mean diameters section, and said external additive H. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0053] By the same technique as example 9 example 1, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers, and said external additive I 0.5 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0054] By the same technique as example 10 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive J. The 1.0 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0055] By the same technique as example 11 example 5, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive K. The 1.0 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, to 85-micrometer ferrite core, the carrier carried out the coat of the polymethylmethacrylate and obtained it. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0056] By the same technique as example 12 example 5, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers, and said external additive H 0.3 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 11. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0057] By the same technique as example of comparison 6 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive L. The 0.2 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0058] By the same technique as example of comparison 7 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive L. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0059] By the same technique as example of comparison 8 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive L. The 0.8 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0060] By the same technique as example 13 example 1, the toner of 10 micrometers of mean diameters is obtained, and they are this toner 100 section, the 0.05 micrometer titania particle 1 of mean diameters section, and said external additive M. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0061] By the same technique as example 14 example 1, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers, and said external additive N 0.5 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0062] By the same technique as example 15 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive O. The 1.0 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. Said toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as

the two component developer.

[0063] By the same technique as example 16 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive P. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0064] By the same technique as example 17 example 5, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained. This toner 100 section and said external additive Q The 1.0 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, to 85-micrometer ferrite core, the carrier carried out the coat of the polymethylmethacrylate and obtained it. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0065] By the same technique as example 18 example 5, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section and said external additive R. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 5. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0066] By the same technique as example 19 example 5, the toner with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained, this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section with a mean particle diameter of 0.012 micrometers, and said external additive M0.3 section were mixed with the Henschel mixer, and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 5. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 3:97, and it considered as the two component developer.

[0067] By the same technique as example of comparison 9 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive S. The 0.2 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0068] By the same technique as example of comparison 10 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive S. The 0.5 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0069] By the same technique as example of comparison 11 example 1, a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers is obtained, and they are this toner 100 section, the hydrophobic silica 0.5 section, and said external additive S. The 0.8 sections were mixed with the Henschel mixer and the toner was prepared. On the other hand, the carrier was obtained by the same technique as an example 1. The above-mentioned toner and this carrier were mixed so that it might become the weight ratio of 5:95, and it considered as the two component developer.

[0070] The characterization trial was performed about the developer obtained in each above-mentioned examples 1-19 and the examples 1-11 of a comparison. The result is shown in tables 2-4. In addition, about examples 1-4, 8-10, 13-16 and the examples 1-4 of a comparison, and 6-11, the trial used FX-5075 (Fuji Xerox make), and was performed using FX-5039 (Fuji Xerox make) about examples 5-7, 11, 12, 17-19, and the example 5 of a comparison.

[0071] Moreover, a test method and the valuation basis are as follows.

1) It measured with the amount blowing off measurement machine of electrifications (Toshiba TB 200).

2) About the black obi of cleaning engine-performance the width of face of 5cm, the 999-sheet mode was repeated 3 times in the state of un-imprinting, and blade cleaning was performed.

G1: The toner on the front face of a photo conductor (henceforth a sensitized material) was able to be cleaned satisfactory.

When it became more than G2:2500 sheet and it, PUAURININGU occurred a little.

G3: PUAURININGU occurred in the 1500 sheet -2499 sheet.

PUAURININGU occurred in the G4:500 sheet -1499 sheet.

PUAURININGU occurred less than [G5:499 sheet].

[0072] 3) The 100,000 image quality defective copy was extracted and the image quality of a copy and the defect on the front face of a sensitized material were observed.

: [Problem-less] The blemish on image quality defects, such as a sunspot, a black line, and a fogging, and the front face of a sensitized material was not observed between 100,000-sheet copy extraction and 100,000 sheets after.

* The sunspot by the black line and sensitized material blemish which originate in poor cleaning from 1:800-sheet copy extent occurred.

*2: The black line which originates in poor cleaning from 1800 sheets, 1500 sheets, and 1600-sheet copy extent, respectively occurred, and the sunspot by the sensitized material blemish generated the examples 2, 6, and 9 of a comparison from 800-sheet copy extent.

* The black line by filming occurred from 3:1000-sheet copy extent.

* The black line by filming occurred from 4:800-sheet copy extent.

* The sunspot by the black line and sensitized material blemish which originate in poor cleaning from 5:500-sheet copy extent occurred.

4) After extracting a 100,000 sensitized material abrasion loss copy, sensitized material abrasion loss was measured.

5) The copy edge dirt copy was used as the manuscript, and continuation delivery and its edge dirt were observed 10 times using automatic manuscript delivery.

G1: With no dirt.

G2: It is a **** a little (thinly).

G3: Be and it is **.

[0073]

[A table 2]

	添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帯電 量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後の 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニン グ性能	画面欠陥	感材摩耗 量 (μm)	コピー端部 汚れ	評価 機
実 施 例	1 外添剤A (0.5部)	チタニア (1.0部)	19	18	G2	問題なし	1.0	G1	FX - 5075 使用
	2 外添剤B (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	13	10	G1	問題なし	<1.0	G1	
	3 外添剤C (1.0部)	-	15	13	G1	問題なし	1.0	G1	
	4 外添剤D (0.5部)	-	15	13	G2	問題なし	8.0	G2	
比 較 例	1 -	疎水性シリカ (0.5部)	20	12	G5	*1	30	G3	FX - 5039 使用
	2 外添剤G (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	20	8	G4	*2	20	G3	
	3 外添剤G (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	6	G3	*3	10	G3	
	4 外添剤G (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	23	6	G2	*4	10	G3	
実 施 例	5 外添剤E (1.0部)	-	-23	-20	G2	問題なし	3.0	G1	FX - 5039 使用
	6 外添剤F (0.5部)	-	-23	-18	G1	問題なし	1.0	G1	
	7 外添剤A (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-20	-22	G2	問題なし	2.0	G1	
	5 -	疎水性シリカ (0.5部)	-13	-5	G5	*5	50	G3	
比 較 例									

[0074]

[A table 3]

		添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帯電 量	10万枚後の 帯電量	クリーニン グ性能	画質欠陥	感材摩耗 量	評価 機
実 施 例	8	外添剤H (0.5部)	チタニア (1.0部)	($\mu\text{C/g}$) 18	($\mu\text{C/g}$) 17	G1	問題なし	(μm) 1.0	F X 5 0 7 5 使 用
	9	外添剤I (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	13	9	G2	問題なし	1.0	
	10	外添剤J (1.0部)	—	15	12	G1	問題なし	<1.0	
比 較 例	6	外添剤L (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	21	8	G4	*2	20	
	7	外添剤L (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	21	6	G3	*3	10	
	8	外添剤L (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	4	G2	*4	5	
実 施 例	11	外添剤K (1.0部)	—	-25	-22	G1	問題なし	<1.0	F X 5 0 3 使 用
	12	外添剤H (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-20	-18	G1	問題なし	5	

[0075]

[A table 4]

	添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帯電 量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後の 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニン グ性能	画質欠陥	感材摩耗 量 (μm)	コピー端部 汚れ	評価 機
13	外添剤M (0.5部)	チタニア (1.0部)	18	18	G1	問題なし	1.0	G2	FX - 5 0 7 5 使用
14	外添剤N (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	14	12	G1	問題なし	<1.0	G1	
15	外添剤O (1.0部)	-	15	15	G1	問題なし	<1.0	G1	
16	外添剤P (0.5部)	-	15	13	G2	問題なし	7.0	G2	
9	外添剤S (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	18	G4	*2	10	G3	FX - 5 0 3 9 使用
10	外添剤S (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	20	16	G3	*3	10	G3	
11	外添剤S (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	20	18	G2	*4	8.0	G3	
17	外添剤Q (1.0部)	-	-20	-21	G1	問題なし	2.0	G1	
18	外添剤R (0.5部)	-	-19	-16	G1	問題なし	<1.0	G1	FX - 5 0 3 9 使用
19	外添剤M (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-18	-16	G2	問題なし	1.0	G2	
実 施 例									
比 較 例									
実 施 例									

[0076] Next, the manufacturing method of the dry type toner for electrostatic-charge development which added the methods of preparation of an external additive and these external additives of this invention using the globular form silica particle as an inorganic compound is shown below. In addition, the bulk density of external additive a-d and the globular form silica particle in preparation of f was measured by the following approach. Using the 100ml measuring cylinder, the silica particle was added gradually and it was made 100ml. The oscillation was not given at that time. Bulk density was measured according to the weight difference before and after putting in the silica of this measuring cylinder.

Bulk density (g/l) = the preparation low molecular weight polyethylene (200P:Mitsui petrochemical company make; specific gravity 0.97, molecular weight 5000) of the amount (g/100ml) of silicas x10 external additive a was distributed in the xylene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath. Subsequently, the globular form silica particle (bulk density about 500 g/l) with a mean particle diameter of 0.7 micrometers was added and agitated in the xylene solution so that the throughput to the globular form silica particle of low molecular weight polyethylene

might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the low-molecular-weight-polyethylene processing globular form silica particle was obtained.

[0077] By the same technique as preparation of the preparation external additive a of an external additive b, using the globular form silica particle (bulk density about 350 g/l) with a mean particle diameter of 0.05 micrometers, it processed so that the throughput of low molecular weight polyethylene might become 30% of the weight to a globular form silica particle.

[0078] By the same technique as preparation of the preparation external additive a of an external additive c, it processed using the globular form silica particle (bulk density about 520 g/l) with a mean particle diameter of 3.0 micrometers.

[0079] The preparation low molecular weight polyethylene (auction dust 3620:Hoechst A.G. make; specific gravity 0.97, molecular weight 9000) of an external additive d was distributed in the xylene solvent, and it agitated, dipping a globular form silica particle (bulk density about 500 g/l) with a mean particle diameter of 0.7 micrometers in xylene dispersion liquid in a kneader. Subsequently, these dispersion liquid were warmed, adding and stirring low-molecular-weight-polyethylene dispersion liquid so that the throughput to the globular form silica particle of low molecular weight polyethylene may become 20% of the weight. Then, it deaerated, and after drying, the jet mill performed cracking and the low-molecular-weight-polyethylene processing globular form silica particle was obtained.

[0080] By the same technique as preparation of the preparation external additive a of an external additive e, the low-molecular-weight-polyethylene processing globular form silica particle was obtained, using low molecular weight polyethylene (PE-190:Hoechst A.G. make; specific gravity 0.96, molecular weight 40000) as a processing agent.

[0081] By the same technique as preparation of the preparation external additive b of an external additive f, the low-molecular-weight-polyethylene processing globular form silica particle was obtained, using low molecular weight polyethylene (100P:Mitsui petrochemical company make; specific gravity 0.95, molecular weight 1800) as a globular form silica particle (bulk density about 400 g/l) with a mean particle diameter of 0.1 micrometers and a processing agent.

[0082] By the same technique as preparation of the preparation external additive a of an external additive g, the zinc stearate processing globular form silica particle was obtained, using zinc stearate as a processing agent.

[0083] In the tetrahydrofuran solvent warmed with about 65-degree C water bath, calcium laurate was processed by the same technique as preparation of an external additive f as a preparation processing agent of an external additive h, and the calcium laurate processing globular form silica particle was obtained.

[0084] By the same technique as preparation of the preparation external additive a of an external additive i, magnesium stearate was used as a processing agent, ethylbenzene was used as a solvent, it processed, and the magnesium stearate processing globular form silica particle was obtained.

[0085] The preparation zinc stearate / isopropanol sol of an external additive j (0.03 micrometers of distributed ****) were prepared, and it agitated, dipping a globular form silica particle with a mean particle diameter of 0.7 micrometers in an isopropanol solvent in a kneader. Subsequently, it warmed, adding and agitating zinc stearate / isopropanol sol so that the throughput to the globular form silica particle of zinc stearate may become 20% of the weight. Then, it deaerated, and after drying, the jet mill performed cracking and the zinc stearate processing globular form silica particle was obtained.

[0086] The preparation solid alcohol (molecular weight 300, Mw/Mn=1.05, carbon number 20 [about]) of an external additive k was distributed in the toluene solvent, and it was made to dissolve with about 70-degree C water bath. Subsequently, the globular form silica particle with a mean particle diameter of 0.7 micrometers was added and agitated in the toluene solution so that the throughput to the globular form silica particle of solid alcohol might become 20% of the weight. Then, it deaerated using the evaporator, and it dried and the processing article was obtained. Next, after cracking this processing article using the automatic mortar and carrying out screen analysis using the screen of 106-micrometer mesh, the alcoholic processing globular form silica particle was obtained.

[0087] The preparation solid alcohol (molecular weight 450, Mw/Mn=1.10, carbon number 30 [about]) of an external additive l was dissolved into the toluene solvent, and it agitated, dipping a globular form silica particle with a mean particle diameter of 0.7 micrometers in a toluene solution in a kneader. Subsequently, it warmed, adding and agitating a toluene solution to solid alcoholic dispersion liquid so that the throughput to the globular form silica particle of solid alcohol may become 20% of the weight. Then, it deaerated, and after drying, the jet mill performed cracking and the alcoholic processing globular form silica particle was obtained.

[0088] The preparation solid alcohol (molecular weight 900, Mw/Mn=1.48, carbon number 63 [about]) of an external additive m was distributed in the toluene solvent, and it was made to dissolve with about 90-degree C water bath.

Subsequently, using the spray-drying method, the globular form silica particle with a mean particle diameter of 0.7 micrometers was processed, and the alcoholic processing globular form silica particle was obtained so that the throughput to the globular form silica particle of solid alcohol might become 20% of the weight.

[0089] Surface treatment of the silicon carbide impalpable powder of 0.5 micrometers of preparation mean diameters of an external additive n was carried out by the titanium coupling agent, and hard impalpable powder was obtained.

[0090] Melting kneading of the example 20 Nigrosine (BONTORON N-04: ORIENT chemistry company make) 1 section above-mentioned component was carried out with the Banbury mixer, and it pulverized with the jet mill after cooling, and further, it classified with the classifier and the toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained. Styrene-methacrylic-acid butyl copolymer (80/20) The 100 sections Carbon black (R-330: Cabot Corp. make) The ten sections Low molecular weight polypropylene (made in [shrine] formation [P: Bis-call 660 Mitsuhiro]) The five sections This toner 100 section, the titania particle 1 section of 0.05 micrometers of mean diameters, and external additive a Distributed mixing of the 0.5 sections was carried out with the Henschel mixer, and the outside ** finishing toner was prepared. On the other hand, the kneader coating machine was used for the copper-zinc ferrite core 90 section of 80 micrometers of mean diameters, it was coated with the methylphenyl silicone polymer 10 section, and the carrier was obtained. The toner 5 above-mentioned section and the carrier 100 section were mixed, and the developer was obtained.

[0091] Each developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having used external additive b-e instead of using an example 21 - the 24 external additive a.

[0092] The developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having not used the example of comparison 12 external additive a.

[0093] The developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having used said external additive G instead of using the example of comparison 13 external additive a.

[0094] The developer was obtained for the amorphous nature hydrophobic silica particle (RX200: product made from Japanese Aerosil) of 0.012 micrometers of mean diameters by the same actuation as an example 20 instead of example 25 Nigrosine instead of the azo chromium complex (SUPIRON black TRH: the Hodogaya chemistry company make) and the titania particle except **** for the 0.8 sections.

[0095] The developer was obtained by the same actuation as an example 25 except having used the external additive f instead of using the example 26 external additive a.

[0096] The developer was obtained by the same actuation as an example 25 except having not used the example of comparison 14 external additive a.

[0097] Each developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having used external additive g-i instead of using an example 27 - the 29 external additive a.

[0098] The developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having used said external additive L instead of using the example of comparison 15 external additive a.

[0099] The developer was obtained by the same actuation as an example 25 except having used external additives g and j instead of using an example 30 and the 31 external additives a.

[0100] Each developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having used external additive k-m instead of using an example 32 - the 34 external additive a.

[0101] The developer was obtained by the same actuation as an example 20 except having used said external additive S and the external additive n instead of using the example 16 of a comparison, and the 17 external additives a.

[0102] The developer was obtained by the same actuation as an example 25 except having used external additives k and m instead of using an example 35 and the 36 external additives a.

[0103] The characterization trial was performed about the developer obtained in each above-mentioned examples 20-36 and the examples 12-17 of a comparison. The result is shown in tables 5-7. In addition, the trial used the Vivace400 modification machine (Fuji Xerox make) about examples 20-24, 27-29, 32-34, and the examples 12, 13, 15-17 of a comparison, and was performed using FX-5039 (Fuji Xerox make) about examples 25, 26, 30, 31, 35, and 36 and the example 14 of a comparison.

[0104] Moreover, a test method and the valuation basis are as follows.

1) It measured with the amount blowing off measurement machine of electrifications (Toshiba TB 200).

2) About the black obi of cleaning engine-performance the width of face of 5cm, the 999-sheet mode was repeated 3 times in the state of un-imprinting, and blade cleaning was performed.

G1: The toner on the front face of a sensitized material was able to be cleaned satisfactory.

When it became more than G2:2500 sheet and it, PUAURININGU occurred a little.

G3: PUAURININGU occurred in the 1500 sheet -2499 sheet.

PUAKURININGU occurred in the G4:500 sheet -1499 sheet. In addition, in the example 17 of a comparison, wear of a cleaning blade was remarkable.

PUAKURININGU occurred less than [G5:499 sheet].

[0105] 3) The 100,000 image quality defective copy was extracted and the image quality of a copy and the defect on the front face of a sensitized material were observed.

: [Problem-less] The blemish on image quality defects, such as a sunspot, a black line, and a fogging, and the front face of a sensitized material was not observed between 100,000-sheet copy extraction and 100,000 sheets after.

* The sunspot by the black line and sensitized material blemish which originate in poor cleaning from 1:800-sheet copy extent occurred.

* The black line by filming occurred from 2:1000-sheet copy extent.

* The sunspot by the black line and sensitized material blemish which originate in poor cleaning from 3:500-sheet copy extent occurred.

4) After extracting a 100,000 sensitized material abrasion loss copy, sensitized material abrasion loss was measured.

5) The copy edge dirt copy was used as the manuscript, and continuation delivery and its edge dirt were observed 10 times using automatic manuscript delivery.

G1: With no dirt.

G2: It is a **** a little (thinly).

G3: Be and it is **.

[0106]

[A table 5]

123

[0107]
[A table 6]

	添加剤 (1)		添加剤 (2) (部)	初期 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後 の帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニング 性能	面質欠陥	感 摩耗量 (μm)	コピ－ 端部汚れ	評 価 欄
	外添剤 (処理前粒径) (部)	粉体シリコン (量)								
実 施 例	20	外添剤 a (0.7 μm) (0.5部)	200 P (20wt%)	チタニア (1.0部)	21	18	G1	問題なし	G1	V i v a c e 4 0 0
	21	外添剤 b (0.05 μm) (0.5部)	200 P (30wt%)	チタニア (1.0部)	21	17	G2	問題なし	G1	
	22	外添剤 c (3.0 μm) (0.5部)	200 P (20wt%)	チタニア (1.0部)	23	18	G2	問題なし	G2	
	23	外添剤 d (0.7 μm) (0.5部)	3620 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	18	G1	問題なし	G1	
	24	外添剤 e (0.7 μm) (0.5部)	P E 190 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	16	G1	問題なし	G1	
比 較 例	12	—		チタニア (1.0部)	21	20	G5	*1	G3	F X I 5 0 3 9
	13	外添剤 G (9 μm) (0.5部)	200 P 粉	チタニア (1.0部)	23	18	G3	*2	G3	
実 施 例	25	外添剤 a (0.7 μm) (0.5部)	200 P (20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-17	-15	G1	問題なし	G1	
	26	外添剤 f (0.1 μm) (0.5部)	100 P (30wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-16	-14	G1	問題なし	G1	
比 較 例	14	—		疎水性シリカ (0.8部)	-19	-13	G5	*3	G3	

	添 加 剤 (1)		添加剤(2) (部)	初期 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後 の帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニング 性能	画質欠陥	感 材 摩耗量 (μm)	コピ一 端部汚れ	評 価 機
	外添剤 (処理前粒径)(部)	脂防被金属塩 (量)								
実 施 例	27	外添剤 g (0.7 μm) (0.5部)	ジタステレート (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	17	G1	<1.0	G1	V i v a c e 4 0 0 F X I 5039
	28	外添剤 h (0.1 μm) (0.5部)	カルシウムステレート (30wt%)	チタニア (1.0部)	19	15	G2	2.0	G1	
	29	外添剤 i (0.7 μm) (0.5部)	ジタステレート (20wt%)	チタニア (1.0部)	17	15	G1	1.0	G1	
比 較 例	15	外添剤 L (5.0 μm) (0.5部)	ジタステレート アレート粉	チタニア (1.0部)	25	13	G3	10	G3	F X I 5039
実 施 例	30	外添剤 g (0.7 μm) (0.5部)	ジタステレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-19	-15	G1	1.0	G1	
例	31	外添剤 j (0.7 μm) (0.5部)	ジタステレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-18	-15	G1	<1.0	G1	

[0108]

[A table 7]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-165250

(43)Date of publication of application : 02.07.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 04-059203

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1992

(72)Inventor : AKIYAMA REIKO
SUZUKI CHIAKI
EGUCHI ATSUHIKO
AOKI TAKAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 03291968 Priority date : 14.10.1991 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPING TONER FOR DRY PROCESSING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the electrostatic charge developing toner for dry processing which has a good flow property and cleanability and excellent environmental stability and durability and does not generate toner filming on the surface of a photosensitive body, the surface of the carrier used in a two-component development system or the surface of a charge imparting member used in a one-component development system.

CONSTITUTION: This electrostatic charge developing toner for dry processing is formed by adding an inorg. compd. subjected to a surface treatment with at least one treating agents selected from low-mol. wt. polyethylene, fatty acid metal salt and 20 to 60C alcohol which is solid at ordinary temp. as an external additive to a toner consisting of at least a binder resin and coloring agents. The preferable inorg. compd. is exemplified by nearly spherical silica particulates. The above-mentioned toner is produced by dispersing or dissolving a treating agent into a solvent, treating the inorg. compd. with the resulted dispersion liquid or soln. and adding and mixing the inorg. compd. subjected to the surface treatment to and with the toner.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 6 5 2 5 0

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 7 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03G 9/08

9/087

G03G 9/08

374

371

372

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 4 - 5 9 2 0 3
(22) 出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 2 月 1 4 日
(31) 優先権主張番号 特願平 3 - 2 9 1 9 6 8
(32) 優先日 平 3 (1 9 9 1) 1 0 月 1 4 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 4 9 6
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目 3 番 5 号
(72) 発明者 秋山 玲子
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士
ゼロックス株式会社竹松事業所内
(72) 発明者 鈴木 千秋
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士
ゼロックス株式会社竹松事業所内
(72) 発明者 江口 敦彦
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士
ゼロックス株式会社竹松事業所内
(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用乾式トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 流動性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れており、かつ感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象の起こらない優れた静電荷現像用乾式トナーを提供する。

【構成】 静電荷現像用乾式トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤よりなるトナーに、外添剤として低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数 20 ~ 60 のアルコールから選択される少なくとも 1 つの処理剤で表面処理された無機化合物を添加してなる。好ましい無機化合物としては、ほぼ球形のシリカ微粒子があげられる。この静電荷現像用乾式トナーは、上記処理剤を溶剤に分散または溶解させ、得られた分散液または溶液で無機化合物を処理し、表面処理された無機化合物をトナーに添加混合することによって製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂および着色剤を必須成分とする静電荷現像用乾式トナーにおいて、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数 20～60 のアルコールよりなる群から選択される少なくとも 1 つの処理剤で表面処理された無機化合物が外部添加されていることを特徴とする静電荷現像用乾式トナー。

【請求項 2】 低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数 20～60 のアルコールから選択される少なくとも 1 つの処理剤を溶剤に分散または溶解させ、得られた分散液または溶液を用いて無機化合物を表面処理し、次に表面処理された無機化合物をトナーに添加混合することを特徴とする静電荷現像用乾式トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用する静電荷現像用乾式トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別することができる。いずれの場合も、複写するに際しては、感光体等に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体上のトナーを転写した後、感光体上に残留するトナーをクリーニングするものである。したがって、乾式現像剤は、複写工程、特に現像工程あるいはクリーニング工程において、種々の条件を満たしていることが必要となる。即ち、トナーは現像の際にも、凝集体としてではなく粒子個々で現像に供せられるものであり、このためには、トナーが十分な流動性を持つと共に流動性あるいは電気的性質が、経時的あるいは環境（温度、湿度）によって変化しないことが必要となる。また、二成分現像剤では、キャリア表面にトナーが固着する現象、いわゆるトナーフィルミングを生じないようにする必要がある。

【0003】さらに、クリーニングに際しては、感光体表面から残留トナーが離脱しやすいこと、また、ブレード、ウェブ等のクリーニング部材と共に用いたとき、感光体を傷つけないこと等のクリーニング性が必要となる。これら諸要求を満たすべく、乾式現像剤において、シリカ等の無機微粉、脂肪酸、その金属塩およびそれらの誘導体等の有機微粉、フッ素系樹脂微粉などをトナーに外添した一成分現像剤または二成分現像剤が種々提案され、流動性、耐久性あるいはクリーニング性の改善が図られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来提案されている添加剤において、シリカ、チタニア、アル

ミナ等の無機化合物は、流動性を著しく向上させるものの、硬い無機化合物微粉により感光体表面層はへこみや傷がつきやすく、傷ついた部分でトナー固着を生じやすい等の問題がある。また、近年、省資源化の目的で再生紙の利用が増えているが、一般に再生紙は、紙粉を多く発生させるという問題があり、感光体とブレード間に紙粉等が入り込み、黒筋等のクリーニング不良を誘発する。

【0005】これらの問題を解決すべく、特開昭 60-198556 号公報においては添加剤として脂肪酸金属塩を外部添加し、特開昭 61-231562 号公報および同 61-231563 号公報においてはワックスを外部添加している。上記公報に開示されたものにおいては、いずれも添加剤の粒径が 3～20 μm と大きく、その効果を効率良く発現させるためには、相当量の添加が必要となる。さらに付け加えれば、初期的には効果的であるものの、添加剤（滑剤）独自のフィルミングにより滑剤としての膜形成が均一ではなく、画像に白ぬけ、像ぼけ等が発生させるという問題が生じる。また一方で、特開平 2-89064 号公報において、疎水性硬質微粉末をトナーに外添し、硬質微粉末の研磨効果により感光体を削り、トナーフィルミングを防止している。しかし、この手法はフィルミング抑制には効果的ではあるものの、感光体表面を摩耗し、著しく感光体寿命を低下させるという欠点がある。同時に、クリーニングブレードが硬質微粉末により摩耗し、著しくブレード寿命を低下させるという欠点がある。

【0006】したがって、本発明は、従来技術の上記実情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、流動性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れており、かつ感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象を生じさせない優れた静電荷現像用乾式トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、感光体やクリーニングブレードの寿命を低下させることのない静電荷現像用乾式トナーを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、外部添加剤としてある特定の処理剤で被覆された無機化合物を用いることにより、好ましくは、無機化合物として特定の無機化合物の球形微粉末を選択使用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、結着樹脂および着色剤を必須成分とする静電荷現像用乾式トナーにおいて、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数 20～60 のアルコールよりなる群から選択された少なくとも 1 つの処理剤で表面処理された無機化合物が外部添加されている静電荷現像用乾式トナーにある。本

発明は、また、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数 20～60 のアルコールから選択される少なくとも 1 つの処理剤を溶剤に分散または溶解させ、得られた分散液または溶液を用いて無機化合物を表面処理し、次に表面処理された無機化合物をトナーに添加混合する静電荷現像用乾式トナーの製造方法にある。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においてトナーに外部添加される無機化合物としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}(\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、 MgSO_4 等を例示することができる。また、無機化合物の平均一次粒径（以下、平均粒径という）は $3.0 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、その表面は疎水化処理が施されていてもよい。これらのうち、特にほぼ球形のシリカ微粒子（以下、単に球形シリカ微粒子という）が好ましい。この球形シリカ微粒子の中でも、嵩密度が 300 g/l 以上のものが好ましい。また、密度は 2.1 mg/mm^3 以上が好ましい。このシリカ微粒子は爆燃法により得ることができる。爆燃法によるシリカ微粒子は、珪素と酸素を反応速度が毎秒数百 m 程度以下の急速な燃焼反応により生成される。一般に、このシリカ微粒子は表面が平滑な真球状を呈しており、粒径分布がシャープであることとあわせて、クリーニング性をより良好にできる。球形シリカ微粒子の平均粒径は、通常 $0.05 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のものが用いられる。粒径が $3.0 \mu\text{m}$ よりも大きいと、ブレードと感光体間のスパーサーとなってしまうため、クリーニングされるべきトナーがブレードと感光体間をすり抜けてしまい、クリーニング不良が発生する場合がある。

【0010】本発明における上記無機化合物は、処理剤として低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩または常温で固体の炭素数 20～60 のアルコールのいずれかを用いて表面処理される。処理剤として用いる低分子量ポリエチレンは、低密度、中密度または高密度のいずれも使用可能であるが、比重 0.9 以上、分子量 9000 以下のものが好ましい。また、脂肪酸金属塩は、アルミニウムステアレート、カルシウムラウレート、カルシウムミリステート、カルシウムステアレート、ジンクラウレート、ジンクミリステート、ジンクステアレート、マグネシウムステアレート等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。さらに、常温で固体の炭素数 20～60 のアルコール（以下、固形アルコールという）は、1 種類のアルコール単独でもよくあるいは炭素数が異なる固形アルコールの混合物であってもよい。上記固形アルコールの平均分子量は、約 290～860、好ましくは 320～750 であり、直鎖状アルコー

ルが好ましい。ここで、炭素数が 20 より小さいもののみでは結晶性が低下し、滑剤の膜形成強度が弱いため、後述するように、定着時、定着像表面に薄膜を形成して摩擦を減少させるものの、強度的に弱く、耐こすり強度を向上させる効果が弱くなる。一方、炭素数が 60 よりも大きいもののみでは、フィルミング効果が弱く、膜を形成し難くなり、効果的な潤滑性が得られなくなる。即ち、これらの条件を満たすことにより、結晶性が高く、潤滑効果を効率良く得ることができる。

【0011】本発明において、上記低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩または固形アルコールの処理量は、無機化合物に対して 2%～50% の範囲が好ましい。無機化合物の上記処理剤による表面処理方法としては、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および固形アルコールから選択される少なくとも 1 つを溶剤に分散または溶解させ、ニーダーにて無機化合物に、コーティング、スプレードライ、流動床等により処理する方法を採用することができるが、これらに限定されるものではない。要は、上記処理剤が溶剤に分散または溶解した状態で処理すればよい。必要であれば、表面処理後さらに、粉碎、分級、篩分してもよい。このように表面処理された無機化合物の平均粒径は、 $5 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以下のものがさらに好ましい。 $5 \mu\text{m}$ より大きい粒径のものが存在する場合、その割合は全体の 10% (p o p) 以下であることが好ましい。表面処理された無機化合物は、トナーに外部添加されるが、その添加量は、トナーの全重量に対して 0.1%～10% 程度であることが望ましい。

【0012】本発明の静電荷現像用乾式トナーは、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される。使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類などの単独重合体または共重合体を例示することができる。特に、代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体の他に、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹

脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類をあげることもできる。

【0013】着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルを代表的なものとして例示することができる。また、着色剤として磁性粉を用いる場合には、着色剤の一部または全部を磁性粉に置き換えればよい。このような磁性粉としては、マグネタイト、フェライト、鉄粉、ニッケル等、公知のものを用いることができる。結着樹脂および着色剤は上記の例示したものに限定されるものではない。また、本発明におけるトナーは、必要に応じて、非結晶性シリカ微粒子を始めとする流動性向上剤、帯電制御剤、クリーニング助剤、ワックス等の添加剤を配合することができる。

【0014】本発明において、前記無機化合物はトナー粒子に添加、混合される。混合は、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサー等によって行うことができる。表面処理されたシリカ微粒子のトナー粒子表面への付着状態は、単に物理的な付着であってもよいし、表面に緩く固着されていてもよい。また、トナー粒子の全表面を被覆していてもあるいは一部を被覆していてもよい。さらにまた、表面処理された無機化合物は、一部凝集体となって被覆されていてもよいが、単層粒子状態で被覆されているのが好ましい。上記のようにして得られるトナーは、その平均粒径が通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\sim 20\mu\text{m}$ のものが用いられ、磁性材料を内包した磁性トナーやカプセルトナーであってもよい。

【0015】表面処理された無機化合物が外部添加される本発明の電子写真トナーは、一成分現像剤または二成分現像剤として使用することができる。二成分現像剤として使用する場合のキャリアとしては、鉄粉、ガラスビーズ、フェライト粉、ニッケル粉またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したものが使用される。

【0016】本発明のトナーは、感光体あるいは静電記録体に形成される静電潜像を現像するのに用いられる。即ち、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定形シリコン等の無機光導電材料、フタロシアニン顔料、ビスアゾ顔料等の有機光導電材料からなる感光体に、電子写真的に静電潜像を形成し、あるいはポリエチレンテレフタレートのような誘電体を有する静電記録体に針状電極等により、静電潜像を形成させ、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法等の現像方法によって、静電潜像に本発明のトナーを付着させ、トナー像を形成する。このトナー像は、紙等の転写材に転写した後、定着して複写物となり、感光体等の表面に残留するトナーはクリーニングされる。クリーニング法としては、ブレード圧着によるクリーニング法、その他ウェブファーブラシクリ

ーニング法、ロール法等を用いることができるが、特にブレード圧着による残留トナークリーニング方法において、本発明の乾式トナーは優れた効果を発揮する。

【0017】

【作用】本発明の製造方法によれば、前記処理剤で表面処理された極めて小粒径の無機化合物を得ることが可能となり、その無機化合物をトナー粒子に外添すると、トナー粒子表面に均一に付着させることができる。また、本発明の製造方法により無機化合物に付着したポリエチレン、脂肪酸金属塩または固形アルコールは、滑剤効果を発揮し、感光体表面に潤滑性の膜が形成され、ブレードと感光体との摩擦力を低下させ、クリーニング性能を向上させる。本発明の補足効果としては、表面処理された無機化合物が、流動性向上剤として作用し、摩擦力低減効果を示す。したがって、硬い無機酸化物微粉や磁性トナーに用いられるマグネタイト等を使用した場合でも、有機感光体の磨耗を摩擦力低減効果により抑えることができる。さらに、処理剤として低分子量ポリエチレンまたは固形アルコールを用いた場合、定着時、定着像表面に薄膜を形成し、摩擦を減少させ、耐こすり強度を向上させる。即ち、両面コピーあるいは原稿送りの際、ローラーで定着像を傷つけることがないという利点がある。

【0018】本発明において、表面処理される無機化合物が球形シリカ微粒子である場合は、硬く変形し難い性質を有するため、高速、高荷重下でのクリーニング工程の際にも、シリカ微粒子そのものが感光体上にフィルミングすることがない。また、球形シリカ微粒子は、球形であるためコロの役割を示し、クリーニングブレードと感光体との摩擦力を低下させ、クリーニング性能を向上させる。特に爆燃法により製造されるシリカ微粒子は形状がほぼ真球で表面が滑らかであるため、感光体表面を傷つけることなく優れたクリーニング性能を発揮する。しかも、球形シリカ微粒子として、平均粒径が $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲のものをを用いると、十分にその優れたクリーニング性能を活かすことができる上、極めて小粒径であるため、トナーの粉体流動性を低下させることがない。さらに、その理由はよくわかってないが、本発明により表面処理された球形シリカ微粒子はトナーに外部添加されても、添加される以前のトナーの帯電特性にほとんど影響を及ぼさないため、正および負極性のいずれの現像剤にも使用することができ、キャリアを汚染した場合の現像剤劣化の度合も少ない。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を掲げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記の例中の「部」は「重量部」を意味する。また、下記に示す外添剤の調製法は、本発明の表面処理された無機化合物および従来技術の処理剤の調製法を示すものである。

【 0 0 2 0 】 外 添 剤 A の 調 製

低分子量ポリエチレン（200P：三井石油化学社製；比重0.97、分子量5000）をキシレン溶液中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.016μmの疎水性シリカをキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.1μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

【 0 0 2 1 】 外 添 剤 B の 調 製

低分子量ポリエチレン（セリダスト3620：ヘキスト社製；比重0.97、分子量9000）をキシレン溶液中に分散させた。次いで、ニーダー中にて平均粒径0.016μmの疎水性シリカをキシレン分散液に浸しながら攪拌し、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が20重量%になるように、低分子量ポリエチレン分散液を加え、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解砕を行い、平均粒径約0.05μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

【 0 0 2 2 】 外 添 剤 C の 調 製

外添剤Aの調製と同様の手法により、無機化合物として平均粒径0.01μmのアルミナを用いて処理し、平均粒径約0.08μmの低分子量ポリエチレン処理アルミナを得た。

【 0 0 2 3 】 外 添 剤 D の 調 製

低分子量ポリエチレン（PE-190：ヘキスト社製；比重0.96、分子量40000）をキシレン溶液中に分散させ、約90℃の湯浴にて加温した。次いで、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.016μmの疎水性シリカをキシレン分散液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106μmメッシュの篩を用い篩分した後、平均粒径約0.8μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

【 0 0 2 4 】 外 添 剤 E の 調 製

外添剤Aの調製と同様の手法により、無機化合物として平均粒径0.05μmのチタニアを用いて処理し、平均粒径約0.2μmの低分子量ポリエチレン処理チタニアを得た。

【 0 0 2 5 】 外 添 剤 F の 調 製

低分子量ポリエチレン（100P：三井石油化学社製；比重0.95、分子量1800）をキシレン溶液中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が30重量%になるように、平均粒径0.012μmの疎水性シリカをキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレ

ーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106μmメッシュを用いて篩分した後、平均粒径約0.08μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

【 0 0 2 6 】 外 添 剤 G の 調 製

低分子量ポリエチレン（200P：三井石油化学社製；比重0.97、分子量5000）を冷凍粉碎により粉碎し、分級して粗粒子をカットし、平均粒径約9μmのポリエチレン微粒子を得た。

【 0 0 2 7 】 外 添 剤 H の 調 製

ジnkステアレート（ジnkステアレート）をキシレン溶液中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、ジnkステアレートの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.012μmの疎水性シリカをキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.03μmのジnkステアレート処理シリカを得た。

【 0 0 2 8 】 外 添 剤 I の 調 製

カルシウムラウレート（カルシウムラウレート）をテトラヒドロフラン溶液中に分散させ、約65℃の湯浴にて溶解させた。次いで、カルシウムラウレートの無機化合物への処理量が30重量%になるように、平均粒径0.012μmの疎水性シリカをテトラヒドロフラン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.05μmのカルシウムラウレート処理シリカを得た。

【 0 0 2 9 】 外 添 剤 J の 調 製

マグネシウムステアレート（マグネシウムステアレート）をエチルベンゼン溶液中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、マグネシウムステアレートの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.010μmのアルミナをエチルベンゼン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.03μmのマグネシウムステアレート処理アルミナを得た。

【 0 0 3 0 】 外 添 剤 K の 調 製

ジnkステアレート／イソプロパノールゾル（分散径約0.03μm）を調製し、ニーダー中にて平均粒径0.012μmの疎水性シリカをイソプロパノール溶液に浸しながら攪拌した。次いで、ジnkステアレートの無機化合物への処理量が20重量%になるように、ジnkステアレート／イソプロパノールゾルを加え、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解砕を行い、平均粒径約0.05μmのジnkステアレート処理シリカを得た。

【0031】外添剤Lの調製

ジnkステアレートを粉碎して、平均粒径約 $5.0\mu\text{m}$ のジnkステアレート微粒子を得た。

【0032】外添剤Mの調製

固形アルコール（分子量360、 $M_w/M_n=1.05$ 、炭素数約25）をトルエン溶剤中に分散させ、約 70°C の湯浴にて溶解させた。次いで、固形アルコールの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径 $0.016\mu\text{m}$ の疎水性シリカをトルエン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、 $106\mu\text{m}$ メッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約 $0.08\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

【0033】外添剤Nの調製

固形アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.10$ 、炭素数約30）をトルエン溶剤中に分散させ、ニーダー中にて平均粒径 $0.016\mu\text{m}$ の疎水性シリカをトルエン分散液に浸しながら攪拌した。次いで、固形アルコールの無機化合物への処理量が20重量%になるように、トルエン分散液を固形アルコール分散液に添加し、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解砕を行い、平均粒径約 $0.05\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

【0034】外添剤Oの調製

外添剤Mの調製と同様の手法により、分子量450、 $M_w/M_n=1.10$ 、炭素数約30の固形アルコールを用い、無機化合物として平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ のアルミナを用いて処理し、平均粒径約 $0.05\mu\text{m}$ のアルコー

ル処理アルミナを得た。

【0035】外添剤Pの調製

外添剤Mの調製と同様の手法により、固形アルコール（分子量720、 $M_w/M_n=1.48$ 、炭素数約50）を用い、無機化合物として平均粒径 $0.016\mu\text{m}$ の疎水性シリカを処理し、平均粒径約 $0.10\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

【0036】外添剤Qの調製

外添剤Oの調製と同様の手法により、無機化合物として平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のチタニアを用いて処理し、平均粒径約 $0.2\mu\text{m}$ のアルコール処理チタニアを得た。

【0037】外添剤Rの調製

固形アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.10$ 、炭素数約30）をトルエン溶剤中に分散させ、約 90°C の湯浴にて溶解させた。次いで、スプレードライ法を用いて、平均粒径 $0.012\mu\text{m}$ の疎水性シリカを処理し、平均粒径約 $0.03\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

【0038】外添剤Sの調製

固形アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.10$ 、炭素数約30）をジェットミルにより粉碎し、分級による粗粒カットにより、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の固形アルコール粒子を得た。

【0039】外添剤を調製するために使用した処理剤の種類と使用量、無機化合物の種類と粒径および上記調製法で得られた外添剤の平均粒径と粒径 $5\mu\text{m}$ 以上のものの割合（%）を表1に示す。

【表1】

	処 理 剤 (種)	無機化合物	平均粒径*1 D50 (vol)	≥5 μm*2 (POP) 量(%)
外添剤A	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.10 μm	0.8
外添剤B	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.05 μm	0.2
外添剤C	低分子量ポリエチレン (20wt%)	アルミナ (0.010 μm)	0.08 μm	0.6
外添剤D	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.80 μm	3.2
外添剤E	低分子量ポリエチレン (20wt%)	チタニア (0.050 μm)	0.20 μm	1.0
外添剤F	低分子量ポリエチレン (30wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.08 μm	0.5
外添剤G	低分子量ポリエチレン	—	9.00 μm	50.0
外添剤H	ジンクステアレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.03 μm	0.2
外添剤I	カルシウムラウレート (30wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.05 μm	1.0
外添剤J	マグネシウムステア レート(20wt%)	アルミナ (0.010 μm)	0.03 μm	0.6
外添剤K	ジンクステアレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.05 μm	0.1
外添剤L	ジンクステアレート	—	5.00 μm	4.0
外添剤M	固形アルコール (20wt%) 分子量360	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.08 μm	0.6
外添剤N	固形アルコール (20wt%) 分子量450	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.05 μm	0.3
外添剤O	固形アルコール (20wt%) 分子量450	アルミナ (0.010 μm)	0.05 μm	0.4
外添剤P	固形アルコール (20wt%) 分子量720	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.10 μm	1.0
外添剤Q	固形アルコール (20wt%) 分子量450	チタニア (0.050 μm)	0.20 μm	0.8
外添剤R	固形アルコール (20wt%) 分子量450	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.03 μm	0.1
外添剤S	固形アルコール 分子量450	—	8.00 μm	70.0

*1、*2：日立製作所製H-900のTEMを用い300000倍に拡大し、計算により求めた。

【0040】実施例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体(80/20)	100部
カーボンブラック(リーガル330：キャボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P：三洋化成社製)	5部
帯電制御剤(ボントロンP-51：オリエント化学社製)	2部

上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、微粉砕物を分級機により分級して平均粒径10 μmのトナーを得た。

このトナー100部、平均粒径0.04 μmのチタニア微粒子1部および前記外添剤A 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。

スチレン-ブチルメタクリレート共重合体(80/20)	100部
マグネタイト(EPT-1000：戸田工業社製)	200部
ポリフッ化ビニリデン(KYNAR：Penn Wallt社製)	5部

上記成分を加圧ニーダーで溶融混練し、さらに、ターボミルおよび分級機を用いて粉砕分級を行い、平均粒径50 μmのキャリアを得た。上記トナーとキャリアを5：95の重畳比になるように混合して二成分現像剤とした。

の疎水性シリカ0.5部および前記外添剤B 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5：95の重畳比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0041】実施例2

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μmのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.012 μm

【0042】実施例3

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μmのトナーを得、このトナー100部および前記外添剤C 1.

13

0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0043】実施例4

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナ

スチレン-ブチルアクリレート共重合体(80/20)

カーボンブラック(ブラックパールズ1300:キャボット社製)

低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成社製)

帯電制御剤(スピロンブラックTRH:保土谷化学社製)

上記成分をバンバリーミキサーにより溶解混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉砕を行い、さらに、微粉砕物を分級機により分級して平均粒径10 μ mのトナーを得た。このトナー100部および前記外添剤E 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは85 μ mフェライトコアにポリメチルメタクリレートにコートして得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0045】実施例6

実施例5と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部および前記外添剤F 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0046】実施例7

実施例5と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.012 μ mの疎水性シリカ0.5部および前記外添剤A 0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0047】比較例1

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部および疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0048】比較例2

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤G 0.2部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0049】比較例3

14

ーを得、このトナー100部および前記外添剤D 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0044】実施例5

100部

10部

5部

2部

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤G 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0050】比較例4

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤G 0.8部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0051】比較例5

実施例5と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部および平均粒径0.012 μ mの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0052】実施例8

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.04 μ mチタニア微粒子1部および前記外添剤H 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0053】実施例9

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μ mのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.012 μ mの疎水性シリカ0.5部および前記外添剤I 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0054】実施例10

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部および前記外添剤 J 1.0 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 5 5 】 実施例 1 1

実施例 5 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部および前記外添剤 K 1.0 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは $85 \mu\text{m}$ フェライトコアにポリメチルメタクリレートにコートして得た。上記トナーとこのキャリアを 3 : 97 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 5 6 】 実施例 1 2

実施例 5 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、平均粒径 $0.012 \mu\text{m}$ の疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 H 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 11 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 3 : 97 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 5 7 】 比較例 6

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 L 0.2 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 5 8 】 比較例 7

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 L 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 5 9 】 比較例 8

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 L 0.8 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 0 】 実施例 1 3

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ チタニア微粒子 1 部および前記外添剤 M 0.5 部をヘン

シェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 1 】 実施例 1 4

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、平均粒径 $0.012 \mu\text{m}$ の疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 N 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 2 】 実施例 1 5

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部および前記外添剤 O 1.0 部をヘンシェルミキサーにて混合して、トナーを調製した。一方、キャリアは、実施例 1 と同様の手法により得た。前記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 3 】 実施例 1 6

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部および前記外添剤 P 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 4 】 実施例 1 7

実施例 5 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナー 100 部および前記外添剤 Q 1.0 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは $85 \mu\text{m}$ フェライトコアにポリメチルメタクリレートにコートして得た。上記トナーとこのキャリアを 3 : 97 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 5 】 実施例 1 8

実施例 5 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部および前記外添剤 R 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 5 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 3 : 97 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 6 】 実施例 1 9

実施例 5 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、平均粒径 $0.012 \mu\text{m}$ の疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 M 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 5 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 3 : 97 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 7 】 比較例 9

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 S 0.2 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 8 】 比較例 1 0

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 S 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 6 9 】 比較例 1 1

実施例 1 と同様の手法により、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得、このトナー 100 部、疎水性シリカ 0.5 部および前記外添剤 S 0.8 部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例 1 と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを 5 : 95 の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【 0 0 7 0 】 上記各実施例 1 ~ 1 9 および比較例 1 ~ 1 1 で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。その結果を表 2 ~ 4 に示す。なお、試験は、実施例 1 ~ 4、8 ~ 10、13 ~ 16 および比較例 1 ~ 4、6 ~ 11 については F X - 5 0 7 5 (富士ゼロックス社製) を使用して、また、実施例 5 ~ 7、11、12、17 ~ 19 および比較例 5 については F X - 5 0 3 9 (富士ゼロックス社製) を使用して行った。

【 0 0 7 1 】 また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 帯電量

ブローオフ測定機 (東芝 T B 2 0 0) により測定した。

2) クリーニング性能

5 cm 幅の黒帯について、未転写の状態で 999 枚モードを 3 回繰り返して、ブレードクリーニングを行った。

G 1 : 問題なく感光体 (以下感材という) 表面のトナーをクリーニングすることができた。

G 2 : 2500 枚およびそれ以上になると、若干ブアクリーニングが発生した。

G 3 : 1500 枚 ~ 2499 枚でブアクリーニングが発生した。

G 4 : 500 枚 ~ 1499 枚でブアクリーニングが発生した。

G 5 : 499 枚以下でブアクリーニングが発生した。

【 0 0 7 2 】 3) 画質欠陥

10 万枚コピーを採取して、コピーの画質と感材表面の欠陥を観察した。

問題なし : 10 万枚コピー採取間および 10 万枚後に黒点、黒筋、かぶり等の画質欠陥、感材表面の傷が観察されなかった。

* 1 : 800 枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

* 2 : 比較例 2、6 および 9 は、それぞれ 1800 枚、1500 枚および 1600 枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋が発生し、かつ 800 枚コピー程度より感材傷による黒点が発生した。

* 3 : 1000 枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

* 4 : 800 枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

* 5 : 500 枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

4) 感材摩耗量

10 万枚コピーを採取した後、感材摩耗量を測定した。

5) コピー端部汚れ

コピーを原稿にして、自動原稿送りを 10 回連続送り、その端部汚れを観察した。

G 1 : 汚れなし。

G 2 : 若干 (薄く) あり。

G 3 : あり。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帯電 量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後の 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニン グ性能	画質欠陥	感材摩耗 量 (μm)	コピー端部 汚れ	評価 機
実 施 例	1 外添剤A (0.5部)	チタニア (1.0部)	19	18	G2	問題なし	1.0	G1	FX - 5 0 7 5 使用
	2 外添剤B (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	13	10	G1	問題なし	<1.0	G1	
	3 外添剤C (1.0部)	-	15	13	G1	問題なし	1.0	G1	
	4 外添剤D (0.5部)	-	15	13	G2	問題なし	8.0	G2	
比 較 例	1 -	疎水性シリカ (0.5部)	20	12	G5	*1	30	G3	FX - 5 0 3 9 使用
	2 外添剤G (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	20	8	G4	*2	20	G3	
	3 外添剤G (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	6	G3	*3	10	G3	
	4 外添剤G (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	23	6	G2	*4	10	G3	
実 施 例	5 外添剤E (1.0部)	-	-23	-20	G2	問題なし	3.0	G1	FX - 5 0 3 9 使用
	6 外添剤F (0.5部)	-	-23	-18	G1	問題なし	1.0	G1	
	7 外添剤A (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-20	-22	G2	問題なし	2.0	G1	
	5 -	疎水性シリカ (0.5部)	-13	-5	G5	*5	50	G3	
比 較 例									

		添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帯電 量	10万枚後の 帯電量	クリーニン グ性能	画質欠陥	感材摩耗 量	評価 機
実 施 例	8	外添剤H (0.5部)	チタニア (1.0部)	($\mu\text{C/g}$) 18	($\mu\text{C/g}$) 17	G1	問題なし	(μm) 1.0	FX 5.0 75 使用
	9	外添剤I (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	13	9	G2	問題なし	1.0	
	10	外添剤J (1.0部)	—	15	12	G1	問題なし	<1.0	
比 較 例	6	外添剤L (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	21	8	G4	*2	20	
	7	外添剤L (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	21	6	G3	*3	10	
	8	外添剤L (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	4	G2	*4	5	
実 施 例	11	外添剤K (1.0部)	—	-25	-22	G1	問題なし	<1.0	FX 5.0 3使 9用
	12	外添剤H (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-20	-18	G1	問題なし	5	

[0 0 7 5]

【表4】

	添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帯電 量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後の 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニン グ性能	画質欠陥	感材摩耗 量 (μm)	コピー端部 汚れ	評価 機
13	外添剤M (0.5部)	チタニア (1.0部)	18	18	G1	問題なし	1.0	G2	FX - 5 0 7 5 使用
14	外添剤N (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	14	12	G1	問題なし	<1.0	G1	
15	外添剤O (1.0部)	-	15	15	G1	問題なし	<1.0	G1	
16	外添剤P (0.5部)	-	15	13	G2	問題なし	7.0	G2	
9	外添剤S (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	18	G4	*2	10	G3	FX - 5 0 3 使 9用
10	外添剤S (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	20	16	G3	*3	10	G3	
11	外添剤S (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	20	18	G2	*4	8.0	G3	
17	外添剤Q (1.0部)	-	-20	-21	G1	問題なし	2.0	G1	
18	外添剤R (0.5部)	-	-19	-16	G1	問題なし	<1.0	G1	FX - 5 0 3 使 9用
19	外添剤M (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-18	-16	G2	問題なし	1.0	G2	
実施例									
比較例									
実施例									

【0076】次に、無機化合物として球形シリカ微粒子を用いた本発明の外添剤の調製法およびこれらの外添剤を添加した静電荷現像用乾式トナーの製造法を以下に示す。なお、外添剤a～dおよびfの調製における球形シリカ微粒子の嵩密度は下記の方法により測定した。100mlのメスシリンダーを用いて、シリカ微粒子を徐々に加え100mlにした。その際、振動は与えなかった。このメスシリンダーのシリカを入れる前後の重量差により嵩密度を測定した。

嵩密度 (g/l) = シリカ量 (g/100ml) \times 10

外添剤aの調製

低分子量ポリエチレン (200P:三井石油化学社製;

比重0.97、分子量5000)をキシレン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、低分子量ポリエチレンの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.7 μm の球形シリカ微粒子(嵩密度約500 g/l)をキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、106 μm メッシュの篩を用いて篩分した後、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

【0077】外添剤bの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、平均粒径0.05

μm の球形シリカ微粒子（嵩密度約 350g/l ）を用い、低分子量ポリエチレンの処理量が球形シリカ微粒子に対して30重量%になるように処理した。

【0078】外添剤cの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約 520g/l ）を用いて処理した。

【0079】外添剤dの調製

低分子量ポリエチレン（セリダスト3620：ヘキスト社製；比重0.97、分子量9000）をキシレン溶剤中に分散させ、ニーダー中にて平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約 500g/l ）をキシレン分散液に浸しながら撹拌した。次いで、この分散液を低分子量ポリエチレンの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、低分子量ポリエチレン分散液を加え、撹拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解砕を行い、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

【0080】外添剤eの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、処理剤として低分子量ポリエチレン（PE-190：ヘキスト社製；比重0.96、分子量40000）を用いて、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

【0081】外添剤fの調製

外添剤bの調製と同様の手法により、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約 400g/l ）と処理剤として低分子量ポリエチレン（100P：三井石油化学社製；比重0.95、分子量1800）を用いて、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

【0082】外添剤gの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、処理剤としてジnkステアレートを用いて、ジnkステアレート処理球形シリカ微粒子を得た。

【0083】外添剤hの調製

処理剤としてカルシウム라우レート約 65°C の湯浴にて加温されたテトラヒドロフラン溶剤中で、外添剤fの調製と同様の手法により処理して、カルシウム라우レート処理球形シリカ微粒子を得た。

【0084】外添剤iの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、処理剤としてマグネシウムステアレートを、溶剤としてエチルベンゼンを用いて処理し、マグネシウムステアレート処理球形シリカ微粒子を得た。

スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体（80/20）

カーボンブラック（R-330：キャボット社製）

低分子量ポリプロピレン（ビスコール660P：三洋化成社製）

ニグロシン（ボントロンN-04：オリエント化学社製）

100部

10部

5部

1部

上記成分をバンバリーミキサーにより熔融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、分級機により分級して平均粒径 $11\mu\text{m}$ のトナーを得た。この

【0085】外添剤jの調製

ジnkステアレート/イソプロパノールゾル（分散径約 $0.03\mu\text{m}$ ）を調製し、ニーダー中にて平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子をイソプロパノール溶剤に浸しながら撹拌した。次いで、ジnkステアレートの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、ジnkステアレート/イソプロパノールゾルを加え、撹拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解砕を行い、ジnkステアレート処理球形シリカ微粒子を得た。

【0086】外添剤kの調製

固形アルコール（分子量300、 $M_w/M_n=1.05$ 、炭素数約20）をトルエン溶剤中に分散させ、約 70°C の湯浴にて溶解させた。次いで、固形アルコールの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子をトルエン溶液に添加し、撹拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解砕し、 $106\mu\text{m}$ メッシュの篩を用いて篩分した後、アルコール処理球形シリカ微粒子を得た。

【0087】外添剤lの調製

固形アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.10$ 、炭素数約30）をトルエン溶剤中に溶解させ、ニーダー中にて平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子をトルエン溶液に浸しながら撹拌した。次いで、固形アルコールの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、トルエン溶液を固形アルコール分散液に添加し、撹拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解砕を行い、アルコール処理球形シリカ微粒子を得た。

【0088】外添剤mの調製

固形アルコール（分子量900、 $M_w/M_n=1.48$ 、炭素数約63）をトルエン溶剤中に分散させ、約 90°C の湯浴にて溶解させた。次いで、スプレードライ法を用いて、固形アルコールの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子を処理し、アルコール処理球形シリカ微粒子を得た。

【0089】外添剤nの調製

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素微粉末をチタンカップリング剤で表面処理して、硬質微粉末を得た。

【0090】実施例20

トナー100部、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のチタニア微粒子1部および外添剤a 0.5部をヘンシェルミキサーにて分散混合し、外添剤トナーを調製した。一方、平

均粒径 80 μ m の銅-亜鉛フェライトコア 90 部にメチルフェニルシリコン重合体 10 部をニードコーターを用いてコーティングしてキャリアを得た。上記トナー 5 部とキャリア 100 部を混合して現像剤を得た。

【 0 0 9 1 】 実施例 21 ~ 24

外添剤 a を用いる代わりに外添剤 b ~ e を用いた以外は、実施例 20 と同様の操作によりそれぞれの現像剤を得た。

【 0 0 9 2 】 比較例 12

外添剤 a を用いなかった以外は、実施例 20 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 0 9 3 】 比較例 13

外添剤 a を用いる代わりに前記外添剤 G を用いた以外は、実施例 20 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 0 9 4 】 実施例 25

ニグロシンの代わりにアゾクロム錯体（スピロンブラック TRH：保土谷化学社製）およびチタニア微粒子の代わりに平均粒径 0.012 μ m の非結晶性疎水性シリカ微粒子（RX200：日本アエロジル社製）を 0.8 部用いた以外は、実施例 20 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 0 9 5 】 実施例 26

外添剤 a を用いる代わりに外添剤 f を用いた以外は、実施例 25 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 0 9 6 】 比較例 14

外添剤 a を用いなかった以外は、実施例 25 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 0 9 7 】 実施例 27 ~ 29

外添剤 a を用いる代わりに外添剤 g ~ i を用いた以外は、実施例 20 と同様の操作によりそれぞれの現像剤を得た。

【 0 0 9 8 】 比較例 15

外添剤 a を用いる代わりに前記外添剤 L を用いた以外は、実施例 20 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 0 9 9 】 実施例 30 および 31

外添剤 a を用いる代わりに外添剤 g および j を用いた以外は、実施例 25 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 1 0 0 】 実施例 32 ~ 34

外添剤 a を用いる代わりに外添剤 k ~ m を用いた以外は、実施例 20 と同様の操作によりそれぞれの現像剤を得た。

【 0 1 0 1 】 比較例 16 および 17

外添剤 a を用いる代わりに前記外添剤 S および外添剤 n を用いた以外は、実施例 20 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 1 0 2 】 実施例 35 および 36

外添剤 a を用いる代わりに外添剤 k および m を用いた以外は、実施例 25 と同様の操作により現像剤を得た。

【 0 1 0 3 】 上記各実施例 20 ~ 36 および比較例 12 ~ 17 で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。その結果を表 5 ~ 7 に示す。なお、試験は、実施例 20 ~ 24、27 ~ 29、32 ~ 34 および比較例 12、13、15 ~ 17 については Vivace 400 改造機（富士ゼロックス社製）を使用して、また、実施例 25、26、30、31、35、36 および比較例 14 については FX-5039（富士ゼロックス社製）を使用して行った。

【 0 1 0 4 】 また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

1) 帯電量

ブローオフ測定機（東芝 TB200）により測定した。

2) クリーニング性能

5 cm 幅の黒帯について、未転写の状態で 999 枚モードを 3 回繰り返して、ブレードクリーニングを行った。

G1：問題なく感材表面のトナーをクリーニングすることができた。

G2：2500 枚およびそれ以上になると、若干ブアクリーニングが発生した。

G3：1500 枚 ~ 2499 枚でブアクリーニングが発生した。

G4：500 枚 ~ 1499 枚でブアクリーニングが発生した。なお、比較例 17 ではクリーニングブレードの摩耗が著しかった。

G5：499 枚以下でブアクリーニングが発生した。

【 0 1 0 5 】 3) 画質欠陥

10 万枚コピーを採取して、コピーの画質と感材表面の欠陥を観察した。

問題なし：10 万枚コピー採取間および 10 万枚後に黒点、黒筋、かぶり等の画質欠陥、感材表面の傷が観察されなかった。

*1：800 枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

*2：1000 枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

*3：500 枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

4) 感材摩耗量

10 万枚コピーを採取した後、感材摩耗量を測定した。

5) コピー端部汚れ

コピーを原稿にして、自動原稿送りを 10 回連続送り、その端部汚れを観察した。

G1：汚れなし。

G2：若干（薄く）あり。

G3：あり。

【 0 1 0 6 】

【表 5】

29

30

	添加剤 (1)		添加剤 (2) (部)	初期 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後 の帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリー ニング 性能	画質欠陥	感 材 庫耗量 (μm)	コピ一 端部汚れ	評 価 機
	外添剤 (処理前粒径) (部)	陽イオン 樹脂 (量)								
実 施 例	20	外添剤 a (0.7 μm) (0.5部)	200P (20wt%)	チタニア (1.0部)	21	18	G1	問題なし	<1.0	G1
	21	外添剤 b (0.05 μm) (0.5部)	200P (30wt%)	チタニア (1.0部)	21	17	G2	問題なし	<1.0	G1
	22	外添剤 c (3.0 μm) (0.5部)	200P (20wt%)	チタニア (1.0部)	23	18	G2	問題なし	6.0	G2
	23	外添剤 d (0.7 μm) (0.5部)	3620 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	18	G1	問題なし	<1.0	G1
	24	外添剤 e (0.7 μm) (0.5部)	PE190 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	16	G1	問題なし	1.0	G1
比 較 例	12	—	—	チタニア (1.0部)	21	20	G5	*1	40	G3
	13	外添剤 G (9 μm) (0.5部)	200P 粉	チタニア (1.0部)	23	18	G3	*2	10	G3
実 施 例	25	外添剤 a (0.7 μm) (0.5部)	200P (20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-17	-15	G1	問題なし	<1.0	G1
	26	外添剤 f (0.1 μm) (0.5部)	100P (30wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-16	-14	G1	問題なし	<1.0	G1
比 較 例	14	—	—	疎水性シリカ (0.8部)	-19	-13	G5	*3	50	G3

m

[0 1 0 7]

[表 6]

	添加剤 (1)		添加剤 (2)	初期 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後 の帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニング 性能	画質欠陥	感材 摩耗量 (μm)	コピー 端部汚れ	評価 機
	外添剤 (処理前粒径) (部)	脂防酸金属塩 (量)								
実施例 27	外添剤 g (0.7 μm) (0.5部)	ジメチルシリレート (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	17	G1	問題なし	<1.0	G1	V i
実施例 28	外添剤 h (0.1 μm) (0.5部)	カルボキシシリレート (30wt%)	チタニア (1.0部)	19	15	G2	問題なし	2.0	G1	v a
実施例 29	外添剤 i (0.7 μm) (0.5部)	メタシリレート (20wt%)	チタニア (1.0部)	17	15	G1	問題なし	1.0	G1	c e
比較例 15	外添剤 L (5.0 μm) (0.5部)	ジメチルシリレート アレート粉	チタニア (1.0部)	25	13	G3	*2	10	G3	4 0 0
実施例 30	外添剤 g (0.7 μm) (0.5部)	ジメチルシリレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-19	-15	G1	問題なし	1.0	G1	F X
実施例 31	外添剤 j (0.7 μm) (0.5部)	ジメチルシリレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-18	-15	G1	問題なし	<1.0	G1	- 5039

[0 1 0 8]

[表 7]

	添 加 剤 (1)		初期帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	10万枚後の帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	クリーニング性能	画質欠陥	感光体消耗量 (μm)	コピー部汚れ	評価	
	外添剤 (処理前粒径)(部)	処理剤種 (量)								
実 施 例	32	外添剤k (0.7 μm)(0.5部)	固形アルコール (分子量300)(20wt%)	チタニア (1.0部)	21	20	G1	問題なし	2.0	G1
	33	外添剤l (0.7 μm)(0.5部)	固形アルコール (分子量450)(20wt%)	チタニア (1.0部)	20	18	G1	問題なし	<1.0	G1
	34	外添剤m (0.7 μm)(0.5部)	固形アルコール (分子量900)(20wt%)	チタニア (1.0部)	20	20	G2	問題なし	5.0	G2
比 較 例	16	外添剤S (0.7 μm)(0.5部)	固形アルコール粉 (分子量450)	チタニア (1.0部)	21	17	G3	*2	10	G3
	17	外添剤n (0.5 μm)(0.5部)	チタンカッピング剤	チタニア (1.0部)	18	14	G4	*3	60	G3
実 施 例	35	外添剤k (0.7 μm)(0.5部)	固形アルコール (分子量300)(20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-20	-19	G1	問題なし	1.0	G1
	36	外添剤m (0.7 μm)(0.5部)	固形アルコール (分子量900)(20wt%)	疎水性シリカ (0.8部)	-19	-17	G2	問題なし	7.0	G2

V i v a c c e 4 0 0 F X - 5039

【 0 1 0 9 】

【発明の効果】本発明の静電荷現象用乾式トナーは、流動性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れ、また、感光体表面、二成分現像方式で用

いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対してトナーフィリング現象が起らないので、形成されたコピー画像には、白抜け、像ぼけ等の画像欠陥が発生することがない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 青木 孝義

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士

ゼロックス株式会社竹松事業所内